

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03171567 A**

(43) Date of publication of application: **25.07.91**

(51) Int. Cl. **H01M 10/40**

(21) Application number: **01308861**

(22) Date of filing: **30.11.89**

(71) Applicant: **RICOH CO LTD**

(72) Inventor: **YONEYAMA SACHIKO
TANIGUCHI KEIJI
MASUBUCHI FUMITO**

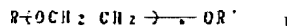
(54) SECONDARY BATTERY

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a high discharge efficiency, a long cycle life, and a high energy density, by covering the surface of a negative electrode with a high polymer film including an electrolyte solution which consists of an ether system compound and an electrolyte salt.

CONSTITUTION: A high polymer film to cover the surface of a negative electrode includes at least an ether system compound shown as the formula I and an electrolyte salt. In the formula I, R and R' show an alkyl radical, and n=1 to 3. As the electrolyte salt, a lithium salt is used. And by presenting an ether system compound stable to the oxidization and the reduction of lithium locally on the surface of the negative electrode, the effect to suppress the deterioration of the negative electrode is increased, and a short circuit is rarely generated. The cycle life of the secondary battery can be extended, consequently.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio



J1017 U.S. PTO
09/972158
10/09/01

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 平3-171567

⑫ Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)7月25日

H 01 M 10/40

Z
A

8939-5H

8939-5H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 二次電池

⑮ 特 願 平1-308861

⑯ 出 願 平1(1989)11月30日

⑰ 発 明 者 米 山 祥 子 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
⑱ 発 明 者 谷 口 圭 司 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
⑲ 発 明 者 増 淵 文 人 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
⑳ 出 願 人 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
㉑ 代 理 人 弁理士 小松 秀岳 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

二次電池

2. 特許請求の範囲

リチウムを負極活物質として用いる二次電池において、少なくとも一般式

$\text{R}(\text{OR}')_n: \text{CH}_2-\text{O}-\text{R}''$ (R, R': アルキル基;

n = 1~3) で表わされるエーテル系化合物と電解質とからなる電解液を含有させた高分子フィルムを負極表面に被覆することを特徴とする二次電池。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、二次電池に関する。

〔従来の技術〕

リチウムを負極活物質として用いる電池は軽量、小型で高エネルギー密度を有する電池として期待され、一次電池として既に実用化されている。

しかしながら、二次電池としては充放電効率

及びサイクル寿命等が満足に得られず、残存する問題点が多い。これらの要因は主にリチウムの劣化、あるいは電解液の分解によるものと考えられる。すなわち、充放電をくり返すことによってモス状リチウム、あるいはデンドライトと呼ばれるリチウムの突起物が成長する。これがセパレーターを貫通し、電極間の短絡原因となってサイクル寿命を低下させる。あるいは電解液やその中に含まれる不純物等がリチウムと反応して、負極表面に不動態膜を形成し、電池の内部インピーダンスを増大させ、電池性能を低下させてしまう。

リチウムの充放電効率及びサイクル寿命を向上させる試みとしては従来よりリチウムの合金化が検討されているが十分なものは得られていない【J. Electrochem. Soc. 134, 2565 (1987)】。又、電解液組成を選択することにより、リチウムの劣化は大きく影響されることもよく知られており、リチウムの劣化が少ない Li-Al-F 系を塩として用いたり、リチウムの酸化還元電位

付近で比較的安定なエーテル系溶媒を電解液に添加して用いる試みが提案されているが、まだ十分な効果は得られていない。

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記問題点を解決し、充放電効率が高く、サイクル寿命が長く、高エネルギー密度を有するリチウム二次電池用負極を提供することと目的とする。

【課題を解決するための手段】

本発明はリチウムを負極活物質として用いる二次電池において、負極表面に少なくともエーテル系化合物と電解質塩とからなる電解液を含むさせた高分子フィルムを被覆することを特徴とする。

リチウムの酸化還元に対して安定なエーテル系化合物を負極表面に吸着化させることにより、負極の劣化を抑制させる効果が著しく大きくなった。電解液中にエーテル系化合物を添加する方法では本方法に比べて液中に各成分が均一に分散しているため、他の成分とリチウムが接触

し、劣化していく確立も高いし、又、正極活物質の充放電効率に対してエーテル系化合物のプラスの影響が少ない場合は負極近傍にたまって存在する方が、正、負極の利用効率が上がり好ましい。

更に、負極表面を高分子フィルムで被覆することにより、くり返し充放電により生成したモス状、あるいはリチウムデンドライトが成長しにくいため、短絡もおこりにくく、従って寿命をのばすことが可能となる。

以下、本発明について詳しく説明する。

本発明における正極材料は、例えば V_2O_5 、 V_6O_{13} 等の金属酸化物、 TiS_2 、 VS_2 等の層状化合物、導電性あるいは半導電性高分子等があげられる。

導電性あるいは半導電性高分子は例えばピロール、チオフェン、フラン、ベンゼン、アズレン、アニリン、ジフェニルベンジジン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミンあるいはこれら誘導体を重合した材料があげられる。特にア

ニリン重合体を活物質とする電池が性能的に優れている。

これら重合体は、重合と同時に電解質アニオンと錯体を形成し、酸化還元反応に伴ってアニオンが出入りするが、この反応を利用して電池用電極に利用できる。

導電性高分子と錯体を形成するイオンとしては例えば、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 BF_4^- 、パラトルエンスルホン酸アニオン、ニトロベンゼンスルホン酸アニオン、 $Fe(CN)_6^{4-}$ などの錯アニオンあるいは $AlCl_4$ 、 $FeCl_4$ 、 $GaCl_4$ などのルイス酸等をあげることができる。

上記導電性高分子は化学重合、電解重合、プラズマ重合により合成できるが、いずれの方法を用いてもよい。化学重合法は例えば "Conducting Polymers..105 (1987)" に、又、電解重合法は "J.Electrochem.Soc..130, 1306 (1983)" に示されている。

本発明における負極材料としてはリチウムを

負極活物質とする材料が用いられる。例えばリチウム、リチウム合金、リチウム酸塩化合物等があげられる。

本発明において負極表面を被覆する高分子フィルムは、少なくともエーテル系化合物と電解質塩を含む。

本発明において使用する該エーテル系化合物としては、一般式として $R(OCH_2CH_2)_nOR'$ 、 R 、 R' はアルキル基、 $n = 1 \sim 3$ であらわされる化合物が相当する。特に、ジメトキシエタン、エトキシメトキシエタン、ジエトキシエタンが好ましい。

高分子フィルムに含まれる電解質塩としてはリチウム塩が用いられる。

高分子フィルムで負極表面を被覆する方法としては電解質塩を溶解したエーテル系化合物を含むさせた高分子フィルムを負極に密着させても良いし硬化剤を添加したエーテル系化合物よりなる電解液を負極表面にキャストしたあと熱又は光硬化させ、フィルム化しても良い。

又、エーテル系電解液と高分子フィルムとからなる複合膜をキャストニングにより成膜してもよい。硬化剤としては具体的にはエポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂原料等があげられるがこれらに限ったものではない。硬化剤あるいは高分子フィルムは分子内にエーテル結合を有していれば、硬化剤自体もイオン伝導に寄与するため好ましい。

本発明で用いられる高分子フィルムは後述する電解液に不溶でなくてはならない。従って、樹脂部等を導入すると好ましい。

本発明で用いられる電解液は1種類以上の溶媒と電解質塩からなる。溶媒としては例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン及び誘導体、スルホラン、3-メチルスルホラン、ジメチルアセトアミド、ジメチルアセトアミド等があげられる。ここに前記のエーテル系溶媒やベンゼン等の低粘性溶媒を添加して用いてもよい。

SnO_2 、 In_2O_3 等の金属酸化物、炭素体、ポリピロール等の高電気伝導度を有する材料を圧着、蒸着、電気めっき等により密着し、高電効率をあげることが好ましい。

〔実施例〕

実施例1

アニリン 0.5Mを含む 1.5N 硫酸水溶液中で反応極として10 μm のステンレスシート（反応面積 $3 \times 3\text{cm}$ ）、対極として白金を用い、1mA/ cm^2 の定電流によりアニリンの重合を行った。過電圧は30/ cm^2 とした。このニッケルポリアニリン電極を流水にて十分洗浄した後、0.2N 硫酸中で対極としてニッケル、参照極として飽和甘こう電極（SCE）を用い、-0.4V vs SCEまで電位をかけて十分に脱ドーピング操作を行った。これを20%のヒドラジン水溶液を用いて還元し、十分洗浄、乾燥し、ポリアニリン電極を得た。

次に、負極の成膜を以下の手順で行った。

ポリエチレンオキシドとポリプロピレンオキ

電解質塩としては SCN^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ 等のアニオンとのリチウム塩が用いられる。

電解質塩の濃度は正極活性物質の種類により異なる。 MnO_2 や TiS_2 等の正、負極ともにリチウムの酸化還元反応により電池として機能する材料は、電解液の導電率が最大となる濃度範囲で調整するとよい。又、導電性高分子を活性物質として用いる電池は充電時と充電時に電解液中のイオン濃度が増加するため、最適な濃度範囲として3M~7Mが好ましい。

本発明の電池は正極と負極が接触して短絡することをさけるため、セパレーターを用いても良い。セパレーターは例えばポリエチレン、ポリプロピレン等の織布、不織布、ガラス繊維等の不織布、あるいはこれらの複合体が用いられる。

又本発明の電池は集電体として、Ni、Al、Pt、Au等の金属、ステンレス鋼等の合金、

シドの重合体からなるトリオール（平均分子量5000）の末端OH基をアクリル酸クロリドを用いてアクリル酸エステル化したものを10gとLiBF $_4$ 0.55g、5-ニトロアセナフテン0.04gをジメトキシエタン40gに溶解しリチウムアルミ合金（Al 50%）上にキャストニングした。これに高圧水滅菌を用いて10V/ cm^2 で10分間光照射して20 μm の固体状電解質を生成した。

上記ポリアニリン正極とリチウム合金負極、セパレーターとして炭素タピルス製タピルス、ステンレスメッシュ負極集電体とから第1図に示す電池を作製した。電解液としてγ-ブチロラクトン/エトキシメトキシエタン=7/3溶液にLiBF $_4$ を3M溶かして調整して、第1図の電池に注入しシールした。

この電池を2.5~3.8 Vまで0.1mAの定電流で充電を行い、放電容量を求めた。

実施例2

実施例1において負極の成膜を以下の手順で

特開平3-171567 (4)

行った。ジメトキシポリエチレングリコール (M=250) の 1% B F₃ 1 M 溶液 40g を 80℃ に加熱し、6g のポリフッ化ビニリデンを溶解させ、そのまゝリチウム-アルミニウム合金 (20% Al) 上にキャストし、厚さ 20μm の被膜を作製した。実施例 1 と同様にして電池を作製し、評価を行った。

比較例

実施例 1 において負極を固体状電解質で被覆せずに、他は同様な構成で電池を作製し評価を行った。

以上の結果を表に示す。

	放電容量*	
	初期 (mAh/g)	50回 (mAh/g)
実施例 1	113	113
~ 2	123	113
比較例	121	55

* 正極活物質 1g あたりの容量

〔発明の効果〕

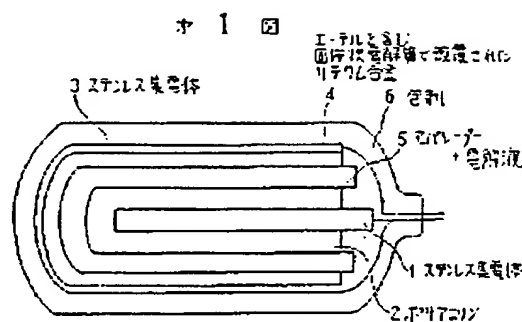
以上説明したように、本発明の二次電池は、

リチウム負極をエーテルを含む固体状電解質で被覆したことにより、負極の劣化が抑制される結果、高エネルギー密度を維持しつつサイクル寿命を延長することができる。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明二次電池の構成を説明する図。

特許出願人 株式会社リコー
代理人 弁護士 小松 秀 昂
代理人 弁護士 旭 宏
代理人 弁護士 加々美 紀雄



特開平3-171567

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第7部門第1区分
【発行日】平成9年(1997)6月20日

【公開番号】特開平3-171567
【公開日】平成3年(1991)7月25日
【年号号数】公開特許公報3-1716
【出願番号】特願平1-303361
【国際特許分類第6版】
H01M 10/40

【F I】

H01M 10/40 Z 7738-4K
A 7738-4K

特 許 補 正 書 (自発)

平成8年10月21日

特許庁長官 宛

1. 特許の表示

平成1年特許願第308361号

2. 補正をする者

特許との関係 発明者本人
氏 名 (671) 株式会社ラフォー

3. 代理人

〒107 (電話 3326-7344)
東京都港区赤坂1丁目13番5号
赤坂サファイヤ・スイツ
氏 名 (7370) 弁護士 小 松 博 昌
住 所 同 所
氏 名 (8329) 弁護士 堀 宣
住 所 同 所
氏 名 (9470) 弁護士 加々美 健 彦

4. 補正命令の日付 日 元

5. 補正の方式 明細書

6. 修正の内容

- (1) 明細書4頁7～8行に「マス膜」とあるを「ポリスチレン膜」と訂正する。
- (2) 同4頁8行に「リチウムアノドライド」とあるを「アノドライド」と訂正する。
- (3) 同6頁9行に「R、R'はアルキル基、n=1～3」とあるを「R、R'はアルキル基、n=1～3」と訂正する。
- (4) 第1図と第2図のように訂正する。